

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-279267

(43) Date of publication of application : 10.10.2001

(51)Int.Cl.

C10K 1/32  
B01D 53/04  
C01B 3/38  
C01B 3/56

(21) Application number : 2000-090866

(71)Applicant : MITSUBISHI KAKOKI KAISHA LTD

(22) Date of filing : 29.03.2000

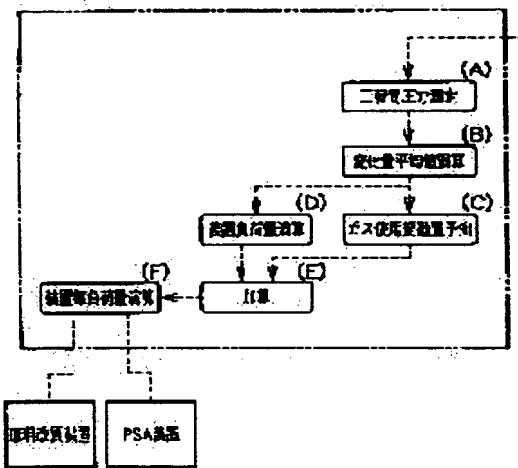
(72)Inventor : HAYANO HIROSHI  
KAMAKURA YUKIHIRO  
TSURUTA TETSUYA  
KUSAKA RYOHEI  
SUGAYA TOMOKI

**(54) METHOD FOR PRODUCING INDUSTRIAL GAS BY USING PRESSURE- VARIED ADSORPTIVE SEPARATION APPARATUS**

**(57)Abstract:**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a method for producing an industrial gas by using PSA apparatus, capable of more correctly controlling load of PSA apparatus, following used amount of gas of a gas user.

**SOLUTION:** In this method for producing an industrial gas by using PSA apparatus, pressure fluctuation in a product gas holder is measured and pressure ( $P_n$ ) after correction of average value of variation of the product gas holder is obtained based on the measured value and apparatus load on PSA apparatus is obtained based on pressure after correction of average value of variation and preceding variation of apparatus load on PSA apparatus is obtained based on measured value of pressure fluctuation of the product gas holder and weight coefficient in operation of apparatus load and preceding variation of the apparatus load is added to the apparatus load obtained based on the pressure ( $P_n$ ) after correction of average value of variation to provide preceding apparatus load, and introduction amount of raw material gas to the PSA apparatus and required time of each step are controlled based on the preceding apparatus load.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

**BEST AVAILABLE COPY**

(19)日本国特許庁 (JP)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-279267

(P2001-279267A)

(43)公開日 平成13年10月10日 (2001.10.10)

(51)Int.Cl.  
C 10 K 1/32  
B 01 D 53/04  
C 01 B 3/38  
3/56

識別記号

F I  
C 10 K 1/32  
B 01 D 53/04  
C 01 B 3/38  
3/56

テマコード(参考)  
4 D 0 1 2  
B 4 G 0 4 0  
4 H 0 6 0  
Z

審査請求 未請求 請求項の数 5 OL (全 10 頁)

(21)出願番号 特願2000-90866(P2000-90866)

(22)出願日 平成12年3月29日 (2000.3.29)

(71)出願人 000176752  
三菱化工機株式会社  
神奈川県川崎市川崎区大川町2番1号  
(72)発明者 早野 博史  
神奈川県横浜市港区六ツ川1-85  
(72)発明者 鎌倉 幸弘  
東京都八王子市小宮町1064-15  
(72)発明者 鶴田 哲也  
神奈川県横浜市鶴見区東寺尾5-2-3  
(72)発明者 日下 亮平  
神奈川県横浜市青葉区奈良町1670-25  
(74)代理人 100076587  
弁理士 川北 武長

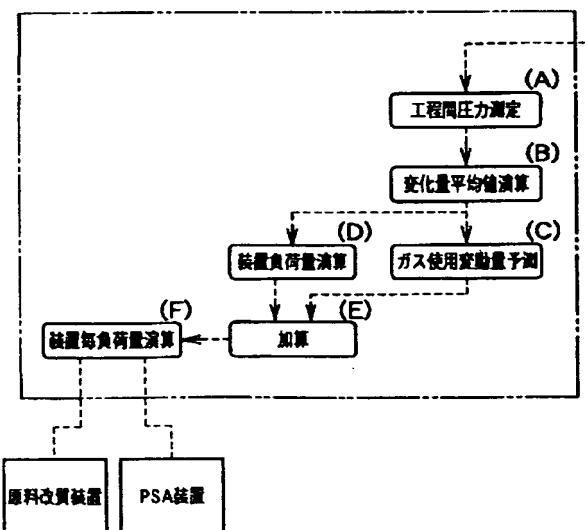
最終頁に続く

(54)【発明の名称】圧力変動吸着分離装置を用いた工業ガス製造方法

### (57)【要約】

【課題】ガス使用先のガス使用量に追従してPSA装置の負荷をより正確に制御することができる、PSA装置を用いた工業ガス製造方法を提供する。

【解決手段】PSA装置を用いた工業ガス製造方法において、製品ガスホルダにおける圧力変動を測定し、測定値に基いて製品ガスホルダの変化量平均値補正後の圧力( $P_n$ )を求め、変化量平均値補正後の圧力に基いてPSA装置の装置負荷を求めるとともに、製品ガスホルダの圧力変動の測定値と装置負荷演算時の重み係数とに基いてPSA装置の装置負荷の先行変動量を求め、この装置負荷先行変動量を、変化量平均値補正後の圧力( $P_n$ )に基いて求めた装置負荷に加えて先行装置負荷とし、この先行装置負荷に基いてPSA装置への原料ガスの導入量および各工程の所要時間を制御すること。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 吸着剤を充填した、少なくとも3塔の吸着塔を有する圧力変動吸着分離（P.S.A.）装置に原料ガスを導入し、前記各吸着塔で、前記原料ガス中の易吸着成分を吸着剤に吸着させて難吸着成分を分離、回収する吸着工程と、該吸着工程が終了した吸着塔を減圧して吸着塔から流出するオフガスを他の吸着塔のバージガスとして用いる減圧工程と、該減圧工程が終了した吸着塔をさらに減圧して吸着剤から離脱するオフガスを回収するプローダウン工程と、該プローダウン工程が終了した吸着塔に、他の吸着塔の減圧工程時に該吸着塔から流出するオフガスを導入して塔内をバージするバージ工程と、該バージ工程が終了した吸着塔に製品ガスを導入して昇圧する昇圧工程とを有する一連の圧力変動吸着分離操作を所定のインターバルで順次繰り返して前記原料ガス中の特定成分を回収し、製品ガスホルダを介してガス使用先の装置に送出する、圧力変動吸着分離装置を用いた工業ガス製造方法において、

前記製品ガスホルダにおける圧力変動を測定し、該測定値に基いて前記製品ガスホルダの変化量平均値補正後の圧力（P<sub>n</sub>）を求め、該変化量平均値補正後の圧力に基いて前記圧力変動吸着分離装置の装置負荷を求めるとともに、前記製品ガスホルダの圧力変動の測定値と装置負荷演算時の重み係数に基いて前記圧力変動吸着分離装置の装置負荷の先行変動量を求め、該装置負荷先行変動量を、前記変化量平均値補正後の圧力（P<sub>n</sub>）に基いて求めた装置負荷に加えて先行装置負荷とし、該先行装置負荷に基いて前記圧力変動吸着分離装置への原料ガスの導入量および前記各工程の所要時間を制御することを特徴とする、圧力変動吸着分離装置を用いた工業ガス製造方法。

【請求項2】 前記減圧工程とプローダウン工程との間に、減圧工程が終了した吸着塔と前記バージ工程が終了した他の吸着塔とを連通して塔内圧力を等しくする均圧工程を有し、前記バージ工程と昇圧工程との間に、バージ工程が終了した吸着塔と前記減圧工程が終了した他の

$$P_n \text{ (MPa)} = [(P_{n-2})$$

該変化量平均値補正後の製品ガスホルダ圧力（P<sub>n</sub>）に基いて下記式（2）により前記圧力変動吸着分離装置の

$$Y_n \text{ (\%)} = A \cdot P_n + B$$

（ここで、AおよびBは、製品ガスホルダ圧力値から装置負荷を求めるための一次近似式の係数であり、Aは、ゲイン、Bは、バイアスである。）次いで、前記製品ガスホルダの、前記平均圧力の平均値（P<sub>n-2</sub>）と（P

$$Z_n = (P_{n-2} - P_{n-1}) \cdot K$$

該予測した装置負荷先行変動量（Z<sub>n</sub>）を、下記式（4）により、前記変化量平均値補正後の製品ガスホル

$$X_n = Y_n + Z_n$$

以下、同様の操作を順次繰り返して先行装置負荷を求

吸着塔とを連通して塔内圧力を等しくする均圧工程を有することを特徴とする請求項1に記載の、圧力変動吸着分離装置を用いた工業ガス製造方法。

【請求項3】 前記原料ガスが水素含有ガスであり、原料ガスからの回収成分が水素であることを特徴とする請求項1または2に記載の、圧力変動吸着分離装置を用いた工業ガス製造方法。

【請求項4】 吸着剤を充填した、少なくとも第1、第2および第3の吸着塔を有する圧力変動吸着分離（P.S.A.）装置に原料ガスを導入し、前記各吸着塔で、前記原料ガス中の易吸着成分を吸着剤に吸着させて難吸着成分を分離、回収する吸着工程と、該吸着工程が終了した吸着塔を減圧して前記吸着塔から流出するオフガスを他の吸着塔のバージガスとして用いる減圧工程と、該減圧工程が終了した吸着塔とバージ工程が終了した前記他の吸着塔を連通して塔内圧力を等しくする均圧工程と、該均圧工程が終了した吸着塔をさらに減圧して吸着剤から離脱するオフガスを回収するプローダウン工程と、該プローダウン工程が終了した吸着塔に、他の吸着塔の減圧工程時に該吸着塔から流出するオフガスを導入して塔内をバージするバージ工程と、該バージ工程が終了した吸着塔と前記減圧工程が終了した他の吸着塔とを連通して塔内圧力を等しくする均圧工程と、該均圧工程が終了した吸着塔に製品ガスを導入して昇圧する昇圧工程とを有する一連の圧力変動吸着分離操作を所定のインターバルで順次繰り返して前記原料ガス中の特定成分を回収し、製品ガスホルダを介してガス使用先の装置に送出する、圧力変動吸着分離装置を用いた工業ガス製造方法において、

前記製品ガスホルダの圧力を測定し、該製品ガスホルダにおける、第2吸着塔の減圧工程時の平均圧力（P<sub>1a</sub>）と第3吸着塔の昇圧工程時の平均圧力（P<sub>1b</sub>）との平均値（P<sub>n-2</sub>）と、第1吸着塔の減圧工程時の平均圧力（P<sub>2a</sub>）と第2吸着塔の昇圧工程時の平均圧力（P<sub>2b</sub>）との平均値（P<sub>n-1</sub>）に基いて下記式（1）により変化量平均値補正後の製品ガスホルダ圧力（P<sub>n</sub>）を求め、

$$+ (P_{n-1}) / 2 \quad \dots (1)$$

装置負荷（Y<sub>n</sub>）を求める。

$$\dots (2)$$

n-1の差分（P<sub>n-2</sub> - P<sub>n-1</sub>）と装置負荷演算時の重み係数（K）に基いて下記（3）式により前記圧力変動吸着分離装置の装置負荷の先行変動量（Z<sub>n</sub>）を予測し、

$$\dots (3)$$

（K = 重み係数）

ダに基いて求めた装置負荷量（Y<sub>n</sub>）に加えて先行装置負荷（X<sub>n</sub>）とし、

$$\dots (4)$$

め、求めた先行装置負荷（X<sub>n</sub>）に基いて前記圧力変動

吸着分離装置への原料ガス導入量および各吸着塔における前記各処理工程の所要時間を制御することを特徴とする、圧力変動吸着分離装置を用いた工業ガス製造方法。

【請求項5】 前記原料ガスが水素含有ガスであり、原料ガスからの回収成分が、水素であることを特徴とする請求項4に記載の、圧力変動吸着分離装置を用いた工業ガス製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、圧力変動吸着分離装置を用いた工業ガスの製造方法に関し、特に、ガス使用先装置におけるガス使用量の変動を予測し、該予測量に基いて圧力変動吸着分離装置の装置負荷を先行制御することができる、圧力変動吸着分離装置を用いた工業ガス製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 工業ガスとしての、例えば水素は、例えば都市ガス、LPG、ナフサ等の炭化水素を、例えばニッケル系の改質触媒の存在下で水蒸気改質し、発生する水素リッチの改質ガスを、水素以外の成分を高圧下で選択的に吸着し、減圧下で脱着する吸着剤、例えばゼオライトを充填した複数の吸着塔を有する圧力変動吸着分離装置（以下、PSA装置ともいう）の前記吸着塔に導入し、例えば吸着工程、減圧工程、プローダウン工程、バージ工程、昇圧工程等の処理工程を順次繰り返すことにより製造され、その純度は、例えば99.999vol%以上である。

【0003】 図6は、原料改質装置を備えたPSA装置を用いた水素製造装置の系統を示す図である。図において、この水素製造装置は、改質原料61を改質する原料改質装置62と、該原料改質装置62で発生する水素リッチの改質ガス63を原料ガスとして高純度の水素を分離回収するPSA装置64とに大別され、PSA装置64は吸着剤として、例えばゼオライトが充填された吸着塔A、BおよびCと、これら吸着塔を連結する配管および該配管に設けられたバルブ類等とから主として構成されている。65は、製品ガス66としての水素を貯留する製品ガスホルダである。

【0004】 都市ガス、LPG、ナフサ等の改質原料61は、必要に応じて公知の方法で脱硫処理されたのち、原料改質装置62に導入され、例えばニッケル系の改質触媒の存在下、800°C前後の高温域で水蒸気67と接触し、水蒸気改質反応によって水素濃度の高い改質ガス63となる。改質ガス63は、後流のPSA装置64の吸着塔Aに流入し、例えば吸着、減圧、プローダウン、バージ、昇圧の各工程を経て水素が分離され、製品ガス66として製品ガスホルダ65に貯留される。吸着塔BおよびCにおいても順次同様の圧力変動吸着分離操作が行われ、高濃度の水素が製品ガスホルダ65に一時貯留されたのち、製品ガス66として図示省略したガス使用

先装置に供給される。68および69は、それぞれ改質装置62に供給される燃料および燃焼用空気、70は、PSA装置64から排出されるオフガスである。

【0005】 このようなPSA装置を用いた工業ガス製造方法において、製品ガスの使用先装置におけるガス使用量の変動に追従して装置負荷を制御することは重要、かつ困難であり、従来は、送出ガス（製品ガス）ホルダ内の圧力を実測し、この圧力の変動に基いて直接装置負荷を決定する方法が採用されていた。図7は、このような従来の、PSA装置を用いた水素製造方法における水素ホルダ圧力とPSA装置負荷量との関係を示す説明図である。図において、PSAの装置負荷量は、水素ホルダ圧力の実測値に基いて直接制御しているために、ホルダ圧力に対応して大きく変動していることが分かる。

【0006】 すなわち、PSA装置を用いた工業ガス製造方法には、各工程サイクルに基いて生成ガス量、換言すれば製品ガスホルダ内の圧力がある一定の波形にしたがって変動するという特質があるため、製品ガスホルダ（以下、単にホルダともいう）の圧力変動に基いて直接装置負荷を制御する上記従来技術では、製品ガスの圧力変動が外乱要素となり、使用先装置のガス使用量が一定であるにもかかわらず、ガス製造装置の負荷が大きく変動するという欠点があった。このため、ガス使用先装置のガス使用量の変動に追従して必要量の製品ガスを製造することは困難であった。このような問題を解決するため、近年、例えば製品ガスホルダの容量を大きくし、該製品ガスホルダの容量でPSA装置の圧力変動を吸収する方法、使用先のガス使用量を測定し、該ガス使用量に基いてPSA装置の負荷を算出する方法、装置負荷の応答性を遅らせて移動平均化することにより外乱要素を吸収する方法等が採用されていた。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、このような従来技術は、装置の大型化、設備費の高騰につながるうえ、その負荷追従性は決して満足できるものではなかった。そこで、ガス使用先装置におけるガス使用量に追従してPSA装置の負荷量をより正確に制御することができるPSA装置を用いた工業ガス製造方法の開発が望まれていた。本発明の課題は、上記従来技術の問題点を解決し、PSA装置の制御外乱をなくし、ガス使用先装置のガス使用量の変動に対する装置負荷の追従性を大幅に改善することができるうえ、装置の小型化、設備費の低減を図ることができる、PSA装置を用いた工業ガス製造方法を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】 上記課題を解決するため、本発明者は、製品ガスホルダに連結されたガス使用先装置におけるガス使用量の変動とPSA装置のガスホルダ内圧力および装置負荷変動等との関係について鋭意研究した結果、吸着剤を充填した、少なくとも3塔の吸

着塔を有する PSA 装置の、製品ガスホルダにおける圧力変動を測定し、該測定値に基いて前記製品ガスホルダの変化量平均値補正後の圧力 ( $P_n$ ) を求め、求めた変化量平均値補正後の圧力に相当する PSA 装置の装置負荷を求めるとともに、前記製品ガスホルダにおける圧力変動の測定値と装置負荷演算時の重み係数に基いて PSA 装置の装置負荷の先行変動量を求め、該装置負荷先行変動量を、前記変化量平均値補正後の圧力 ( $P_n$ ) に基いて求めた装置負荷に加えて先行装置負荷とし、該先行装置負荷に基いて PSA 装置への原料ガスの導入量および各工程の所要時間を制御することにより、PSA 装置の製品ガスホルダに連結されたガス使用先装置のガス使用量に追従して製品ガスを製造し、供給できることを見出し、本発明に到達した。

【0009】すなわち、本願で特許請求する発明は以下のとおりである。

(1) 吸着剤を充填した、少なくとも 3 塔の吸着塔を有する圧力変動吸着分離 (PSA) 装置に原料ガスを導入し、前記各吸着塔で、前記原料ガス中の易吸着成分を吸着剤に吸着させて難吸着成分を分離、回収する吸着工程と、該吸着工程が終了した吸着塔を減圧して吸着塔から流出するオフガスを他の吸着塔のバージガスとして用いる減圧工程と、該減圧工程が終了した吸着塔をさらに減圧して吸着剤から離脱するオフガスを回収するプローダウン工程と、該プローダウン工程が終了した吸着塔に、他の吸着塔の減圧工程時に該吸着塔から流出するオフガスを導入して塔内をバージするバージ工程と、該バージ工程が終了した吸着塔に製品ガスを導入して昇圧する昇圧工程とを有する一連の圧力変動吸着分離操作を所定のインターバルで順次繰り返して前記原料ガス中の特定成分を回収し、製品ガスホルダを介してガス使用先の装置に送出する、圧力変動吸着分離装置を用いた工業ガス製造方法において、前記製品ガスホルダにおける圧力変動を測定し、該測定値に基いて前記製品ガスホルダの変化量平均値補正後の圧力 ( $P_n$ ) を求め、該変化量平均値補正後の圧力に基いて前記圧力変動吸着分離装置の装置負荷を求めるとともに、前記製品ガスホルダの圧力変動の測定値と装置負荷演算時の重み係数に基いて前記圧力変動吸着分離装置の装置負荷の先行変動量を求め、該装置負荷先行変動量を、前記変化量平均値補正後の圧力 ( $P_n$ ) に基いて求めた装置負荷に加えて先行装置負荷とし、該先行装置負荷に基いて前記圧力変動吸着分離装置への原料ガスの導入量および前記各工程の所要時間を

$$P_n \text{ (MPa)} = [(P_{n-2}) + (P_{n-1})] / 2 \quad \dots (1)$$

該変化量平均値補正後の製品ガスホルダ圧力 ( $P_n$ ) に基いて下記式 (2) により前記圧力変動吸着分離装置の

$$Y_n \text{ (%)} = A \cdot P_n + B$$

(ここで、A および B は、製品ガスホルダ圧力値から装置負荷を求めるための一次近似式の係数であり、A は、ゲイン、B は、バイアスである。) 次いで、前記製品ガ

制御することを特徴とする、圧力変動吸着分離装置を用いた工業ガス製造方法。

【0010】(2) 前記減圧工程とプローダウン工程との間に、減圧工程が終了した吸着塔と前記バージ工程が終了した他の吸着塔とを連通して塔内圧力を等しくする均圧工程を有し、前記バージ工程と昇圧工程との間に、バージ工程が終了した吸着塔と前記減圧工程が終了した他の吸着塔とを連通して塔内圧力を等しくする均圧工程を有することを特徴とする上記 (1) に記載の、圧力変動吸着分離装置を用いた工業ガス製造方法。

(3) 前記原料ガスが水素含有ガスであり、原料ガスからの回収成分が水素であることを特徴とする上記 (1) または (2) に記載の、圧力変動吸着分離装置を用いた工業ガス製造方法。

【0011】(4) 吸着剤を充填した、少なくとも第 1、第 2 および第 3 の吸着塔を有する圧力変動吸着分離 (PSA) 装置に原料ガスを導入し、前記各吸着塔で、前記原料ガス中の易吸着成分を吸着剤に吸着させて難吸着成分を分離、回収する吸着工程と、該吸着工程が終了した吸着塔を減圧して前記吸着塔から流出するオフガスを他の吸着塔のバージガスとして用いる減圧工程と、該減圧工程が終了した吸着塔とバージ工程が終了した前記他の吸着塔を連通して塔内圧力を等しくする均圧工程と、該均圧工程が終了した吸着塔をさらに減圧して吸着剤から離脱するオフガスを回収するプローダウン工程と、該プローダウン工程が終了した吸着塔に、他の吸着塔の減圧工程時に該吸着塔から流出するオフガスを導入して塔内をバージするバージ工程と、該バージ工程が終了した吸着塔と前記減圧工程が終了した他の吸着塔とを連通して塔内圧力を等しくする均圧工程と、該均圧工程が終了した吸着塔に製品ガスを導入して昇圧する昇圧工程とを有する一連の圧力変動吸着分離操作を所定のインターバルで順次繰り返して前記原料ガス中の特定成分を回収し、製品ガスホルダを介してガス使用先の装置に送出する、圧力変動吸着分離装置を用いた工業ガス製造方法において、前記製品ガスホルダにおける、第 2 吸着塔の減圧工程時の平均圧力 ( $P_{1a}$ ) と第 3 吸着塔の昇圧工程時の平均圧力 ( $P_{1b}$ ) との平均値 ( $P_{n-2}$ ) と、第 1 吸着塔の減圧工程時の平均圧力 ( $P_{2a}$ ) と第 2 吸着塔の昇圧工程時の平均圧力 ( $P_{2b}$ ) との平均値 ( $P_{n-1}$ ) に基いて下記式 (1) により変化量平均値補正後の製品ガスホルダ圧力 ( $P_n$ ) を求め、

$$\dots (2)$$

スホルダの、前記平均圧力の平均値 ( $P_{n-2}$ ) と ( $P_{n-1}$ ) の差分 ( $P_{n-2} - P_{n-1}$ ) と装置負荷演算時の重み係数 (K) に基いて下記 (3) 式により前記圧力変動

吸着分離装置の装置負荷の先行変動量 ( $Z_n$ ) を予測

$$Z_n = (P_{n-2} - P_{n-1}) \cdot K$$

該予測した装置負荷先行変動量 ( $Z_n$ ) を、下記式 (4) により、前記変化量平均値補正後のホルダ圧力に

$$X_n = Y_n + Z_n$$

以下、同様の操作を順次繰り返して先行装置負荷を求め、求めた先行装置負荷 ( $X_n$ ) に基いて前記圧力変動吸着分離装置への原料ガス導入量および各吸着塔における前記各処理工程の所要時間を制御することを特徴とする、圧力変動吸着分離装置を用いた工業ガス製造方法。

【0012】(5) 前記原料ガスが水素含有ガスであり、原料ガスからの回収成分が水素であることを特徴とする上記 (4) に記載の、圧力変動吸着分離装置を用いた工業ガス製造方法。

【0013】本発明において、製品ガスホルダの変化量平均値補正後の圧力とは、単位工程内における、二つのホルダ内平均圧力の平均値と、前記単位工程に続く別の単位工程内における、二つのホルダ内平均圧力の平均値を、さらに平均した平均圧力をいい、吸着工程、減圧工程、プローダウン工程、バージ工程、昇圧工程等を順次繰り返す PSA 装置特有の性質に起因するホルダ内の圧力変動を補正した実質的なホルダ内圧力をいう。この製品ガスホルダの変化量平均値補正後の圧力は、該製品ガスホルダが製品ガス使用先装置に連結されていることから、使用先装置のガス使用量を求める指標となる。本発明において、装置負荷演算時の重み係数 ( $K$ ) は、PSA 装置の定格負荷、製品ガスホルダ容量、ガス使用先装置のガス使用量の変動に対するききぐあいである先行制御率 (フィードフォワードゲイン) 等によって補正される値であって、実際の装置運転状態により最適値を算出するチューニングパラメータであり、通常 1.0 ~ 1.5 の範囲の定数が用いられる。

【0014】本発明において、装置負荷の先行変動量とは、単位工程内における、二つのホルダ内平均圧力の平均値と、前記単位工程に続く別の単位工程内における、二つのホルダ内平均圧力の平均値との差分に、装置負荷演算時の重み係数 ( $K$ ) を掛けた積として表される、装置負荷の予測変動量をいう。この予測した変動量 (先行変動量) を、変化量平均値補正後のホルダ内圧力に相当する装置負荷に加えることにより、装置全体の先行装置負荷が求まる。本発明において、減圧工程とプローダウン工程との間に、減圧工程が終了した吸着塔とバージ工程が終了した他の吸着塔とを連通して塔内圧力を等しくする均圧工程を有し、バージ工程と昇圧工程との間に、バージ工程が終了した吸着塔と減圧工程が終了した他の吸着塔とを連通して塔内圧力を等しくする均圧工程を有することが好ましい。これによって各成分ガスの分離率が向上し、目的成分の回収率が向上する。均圧工程に要する時間および塔内圧力は、他の工程における時間およ

し、

$$\dots \quad (3)$$

( $K$  = 重み係数)

基いて求めた装置負荷量 ( $Y_n$ ) に加えて先行装置負荷 ( $X_n$ ) とし、

$$\dots \quad (4)$$

び塔内圧力等によって適宜決定される。

【0015】本発明において、減圧工程で吸着塔から流出するオフガスを他の吸着塔のバージガスとして用いることなく、その他の目的で使用するか、または系外に排出することもできる。また、バージ工程におけるバージガスとして、他の吸着塔における減圧工程時に吸着塔から流出するオフガス以外のガスを使用することもできる。本発明において、原料ガスから回収する目的成分は、水素の他、例えば酸素、窒素、一酸化炭素等であつてもよい。

【0016】

【発明の実施の形態】次に、本発明を、原料ガスとして水素含有ガスを用い、該水素含有ガス中の前記水素を分離、回収する、PSA 装置を用いた水素の製造方法を例にとって詳細に説明する。図 1 および図 2 は、本発明の原理を示す説明図であり、図 1 は、水素ホルダ圧力と、該水素ホルダ圧力の単位工程内の平均圧力 (以下、変化量平均値ともい) と、変化量平均値補正後の水素ホルダ圧力 ( $P_n$ ) に基いて求めた装置負荷量 ( $Y_n$ ) の関係を示す図、図 2 は、水素ホルダ内圧力と、該水素ホルダ内圧力の変化量平均値と、経時間隔をもつ二つの、変化量平均値の平均値 ( $P_{n-2}$ )、( $P_{n-1}$ ) の差分 ( $P_{n-2} - P_{n-1}$ ) と装置負荷演算時の重み係数 ( $K$ ) に基いて求めた装置負荷先行変動量 ( $Z_n$ ) との関係を示す図である。

【0017】図 1 において、A、B、C 3 塔からなる PSA 装置において、3 ステップ分の吸着工程と、1 ステップ分の減圧工程、均圧工程、プローダウン工程、バージ工程、均圧工程および昇圧工程の 9 ステップからなる一連の圧力変動吸着分離操作を、前記吸着塔 A、B、C でそれぞれ 3 ステップづつずらして順次繰り返した場合の、水素ホルダ内圧力をモニタし、B 塔減圧工程時の水素ホルダ圧力の変化量平均値:  $P_{1a} = (P_{11} + P_{12}) / 2$  と、C 塔昇圧工程時の水素ホルダ圧力の変化量平均値:  $P_{1b} = (P_{13} + P_{21}) / 2$  との平均値:  $P_{n-2} = (P_{1a} + P_{1b}) / 2$  が、A 塔の吸着工程 (ステップ 1 ~ 3) 時の平均水素ホルダ圧力:  $P_{n-2}$  として表されている。

【0018】一方、A 塔減圧工程時の水素ホルダ圧力の変化量平均値:  $P_{2a} = (P_{21} + P_{22}) / 2$  と B 塔昇圧工程時の水素ホルダ圧力の変化量平均値:  $P_{2b} = (P_{23} + P_{31}) / 2$  の平均値:  $P_{n-1} = (P_{2a} + P_{2b}) / 2$  が、C 塔の吸着工程 (ステップ 4 ~ 6) 時の平均水素ホルダ圧力:  $P_{n-1}$  として表されている。ここで下記式 (1)

により変化量平均値補正後の水素ホルダ内圧力 ( $P_n$ )

$$P_n \text{ (MPa)} = (P_{n-2} + P_{n-1}) / 2 \quad \dots \quad (1)$$

求めた変化量平均値補正後の水素ホルダ内圧力 ( $P_n$ )

に基いて下記の一次近似式 (2) により前記水素ホルダ

内圧力 ( $P_n$ ) に相当する、PSA装置の装置負荷 ( $Y$ )

$$Y_n \text{ (%)} = A \cdot P_n + B$$

(ここで、AおよびBは、製品ガスホルダ圧力値から装置負荷を求めるための一次近似式の係数であり、Aは、ゲイン、Bは、バイアスである。) また、図2において、水素ホルダ内圧力と、水素ホルダ内圧力の変化量平均値と、所定工程内における二つの変化量平均値の平均

$$Z_n = (P_{n-2} - P_{n-1}) \cdot K$$

この予測した装置負荷先行変動量 ( $Z_n$ ) と前記変化量平均値補正後のホルダ圧力に基いて求めた装置負荷 ( $Y$ )

$$X_n = Y_n + Z_n$$

以下、同様の操作を繰り返して先行装置負荷を連続的に求め、求めた先行装置負荷 ( $X_n$ ) に応じてPSA装置への原料ガスの導入量および各吸着塔における吸着工程、減圧工程、均圧工程、プローダウン工程、バージ工程、均圧工程および昇圧工程の設定時間を決定し、制御することにより、水素ホルダ内の圧力が大きく変動しても、ガス使用先装置のガス使用量を予測して該ガス使用量に追従した量の製品ガス、例えば水素を製造し、使用先装置に確実に供給することができる。

【0021】本発明において、吸着塔の数は3塔またはそれ以上であり、3の整数倍であることが好ましい。吸着剤は、回収する目的成分によって異なるが、例えばゼオライト、活性炭、活性アルミナ等が使用される。本発明において、PSA装置に導入する原料ガスは、目的成分を含有するガスであれば、特に限定されるものではないが、例えば、都市ガス、LPG、ナフサ等を水蒸気改質した改質ガスが用いられる。改質原料として、メタノールを使用することもできる。

【0022】本発明において、圧力変動吸着分離操作の各工程の所要時間は、PSA装置への原料ガスの導入量、原料ガス中の目的成分濃度、吸着塔における目的成分の吸着量等によって変動するが、例えば吸着工程は、300～360秒、減圧工程は、120～180秒、プローダウン工程は、120～180秒、バージ工程は、120～180秒、昇圧工程は、120～180秒である。また、吸着塔内の吸着工程時の圧力等は、各工程時間、原料ガス導入量等によって変動するが、例えば吸着工程時の圧力は、0.7～0.8MPa、減圧工程時の圧力は、0.4～0.7MPa、プローダウン工程時の圧力は、0.05～0.4MPa、バージ工程時の圧力は、0.0～0.05MPa、昇圧工程時の圧力は、0.2～0.7MPaである。

【0023】

【実施例】次に本発明の具体的な実施例を説明する。図3

を求める。

$$\dots \quad (1)$$

$n$  ) を求めることができる。

【0019】

$$\dots \quad (2)$$

値 ( $P_{n-2}$ )、( $P_{n-1}$ ) の差分 ( $P_{n-2} - P_{n-1}$ ) に装置負荷演算時の重み係数 (K) を乗じて下記 (3) 式により予測した装置負荷の先行変動量 ( $Z_n$ ) との関係が示されている。

$$\dots \quad (3)$$

$n$  ) の和がPSA装置の先行装置負荷 ( $X_n$ ) となる。

【0020】

$$\dots \quad (4)$$

は、本発明の一実施例に適用されるPSA装置の説明図、図4は、先行装置負荷量を求める負荷量算出演算方法のフローを示す図である。図3において、このPSA装置は、吸着剤としてゼオライトが充填された、容量800リットルの吸着塔A、BおよびCと、該吸着塔で分離、回収された製品ガスである水素を貯留する水素ホルダ2と、前記吸着塔から排出されたオフガスを貯留するオフガスホルダ3と、前記吸着塔A、B、C、水素ホルダ2およびオフガスホルダ3をそれぞれ連結する配管類4および該配管類4に設けられたバルブ類とから主として構成されており、定格負荷は、例えば100Nm<sup>3</sup>/hrである。なお、1は、原料ガス5の供給源である。また、水素ホルダ2は、図示省略したガス使用先装置に連結されている。

【0024】図3の装置を用い、原料ガス供給源1から都市ガスを改質した、水素: 76 vol%、CO: 2 vol%、CO<sub>2</sub>: 19 vol%、CH<sub>4</sub>: 3 vol%の水素リッチの原料ガス5をPSA装置の吸着塔A、BおよびCに導入し、該吸着塔A、B、Cで3ステップの吸着工程と、1ステップの減圧工程、均圧工程、プローダウン工程、バージ工程、均圧工程、および昇圧工程からなる9ステップを1サイクルとする、一連の圧力変動吸着分離操作(図1および2参照)を、前記A、B、Cの吸着塔でそれぞれ3ステップづつずらして順次行い、図4に示した負荷量算出演算フローに従って製品ガスホルダ2における、工程間圧力を測定し(図4のA)、吸着塔Bの減圧工程時のホルダ圧力の変化量平均値 ( $P_{1a}$ ) と吸着塔Cの昇圧工程時の変化量平均値 ( $P_{1b}$ ) との平均値 ( $P_{n-2}$ ) と、吸着塔Aの減圧工程時のホルダ圧力の変化量平均値 ( $P_{2a}$ ) と吸着塔Bの昇圧工程時の変化量平均値 ( $P_{2b}$ ) との平均値 ( $P_{n-1}$ ) に基いて下記式

(1) により変化量平均値演算して(図4のB)変化量平均値補正後の製品ガスホルダ圧力 ( $P_n$ ) を求め、

$$P_n \text{ (MPa)} = [(P_{n-2}) + (P_{n-1})] / 2 \quad \dots \quad (1)$$

求めた変化量平均値補正後の製品ガスホルダ圧力( $P_n$ )に基いて下記式(2)により装置負荷演算して(図4のD)変化量平均値補正後のホルダ圧力に相当す

$$Y_n (\%) = A \cdot P_n + B$$

図5は、図3に示した装置におけるガスホルダ内圧力値(MPa)に基いて、対応する装置負荷を求めるための一次近似式を図示したものであり、図において、図3の

$$Y_n (\%) = -500 \cdot P_n + 350$$

となる。

【0026】次いで、前記変化量平均値のさらに平均値である( $P_{n-2}$ )と( $P_{n-1}$ )の差分( $P_{n-2} - P_{n-1}$ )

$$Z_n = (P_{n-2} - P_{n-1}) \cdot K$$

求めた装置負荷先行変動量( $Z_n$ )と前記変化量平均値補正後のホルダ圧力に相当する装置負荷量( $Y_n$ )に基

$$X_n = Y_n + Z_n$$

以下、同様の操作を繰り返して連続して先行装置負荷を求め、求めた先行装置負荷( $X_n$ )に基いて装置毎の負荷量演算(図4のF)により前記圧力変動吸着分離装置への原料ガス導入量および各吸着塔における前記各処理工程の所要時間を制御して水素を製造したところ、水素ホルダ2の後流に連結された使用先装置の水素使用量50~100Nm<sup>3</sup>/hrに追従した量の、純度99.999vol%の水素を製造し、確実に供給することができた。

【0027】このとき、重み係数( $K$ )として、水素ホルダ2の容量、フィードフォワードゲイン等によって補正した、前記図3の装置の運転状況による最適値を算出するチューニング結果に基いて求めた $K = 1.3$ を用いた。また、このとき原料ガス5の吸着塔への導入量は、90~180Nm<sup>3</sup>/hrで変動し、吸着工程の時間は300~600秒、減圧工程の時間は150~300秒、均圧工程の時間は20~30秒、プローダウン工程の時間は150~300秒、バージ工程の時間は150~300秒、均圧工程の時間は20~30秒、昇圧工程の時間は150~300秒でそれぞれ変動した。また、吸着工程時の吸着塔内圧力は0.7~0.8MPa、減圧工程時の塔内圧力は0.4~0.7MPa、均圧工程における塔内圧力は0.2~0.4MPa、プローダウン工程における塔内圧力は0.0~0.2MPa、バージ工程の塔内圧力は0.0~0.05MPa、均圧工程の塔内圧力は0.2~0.4MPa、昇圧工程における塔内圧力は0.2~0.7MPaでそれぞれ変動し、水素ホルダ2の圧力は、0.4~0.7MPaで変動し、変化量平均値補正後の水素ホルダ内圧力( $P_n$ )は0.5~0.6MPaで、変化量平均値補正後のホルダ圧力に相当する装置負荷は65~85%でそれぞれ変動し、水素ホルダ内圧力の変化量平均値を平均した二つの値( $P_{n-2}$ )と( $P_{n-1}$ )の差分( $P_{n-2} - P_{n-1}$ )と装

るPSA装置の装置負荷( $Y_n$ )を求めた。

【0025】

... (2)

( $P_n$  : MPa)

装置における一次近似式のゲインAは、-500、バイアスBは、350である。従って上記式(2)は、

... (2)

$P_{n-1}$ と装置負荷演算時の重み係数( $K$ )に基いて下記(3)式によりガス使用変動量予測(図4のC)により装置負荷の先行変動量( $Z_n$ )を予測し、

... (3)

( $K$ =重み係数)

いて下記式(4)によって加算(図4のE)し、PSA装置の先行装置負荷( $X_n$ )を求め、

... (4)

置負荷演算時の重み係数( $K$ )との積で求まる装置負荷の先行変動量( $Z_n$ )は5~10で変動し、PSA装置の先行負荷量は70~80で変動した。

【0028】本実施例によれば、水素ホルダ2の圧力変化量平均値補正と、変化量平均値を平均した二つの値の差分と装置負荷算出時の重み係数( $K$ )とで求めた装置負荷先行変動量に基いてPSA装置の先行負荷を予測し、この先行負荷に基いてPSA装置に導入される原料ガス5の導入量およびPSA装置の各吸着塔における前記各工程の所要時間を制御したことにより、PSA装置による制御外乱をなくし、装置負荷追従速度が改善され、水素使用先装置の水素使用量に追従した水素を安定に製造し、確実に供給することができた。

【0029】

【発明の効果】本願の請求項1に記載の発明によれば、PSA装置における制御外乱をなくし、負荷追従速度を改善することができる。また、巨大な製品ガスホルダを必要としないので、装置の小型化および設備費の低減を図ることができる。本願の請求項2に記載の発明によれば、均圧工程を有することにより、上記発明の効果に加え、各成分ガスの分離性が向上し、目的成分の回収率がより向上する。

【0030】本願の請求項3に記載の発明によれば、上記発明の効果に加え、水素使用先装置の使用量に追従して水素を安定に製造し、確実に供給することができる。本願の請求項4に記載の発明によれば、PSA装置における制御外乱をなくし、負荷追従速度を改善することができる。また、巨大な製品ガスホルダを必要としないので、装置の小型化および設備費の低減を図ることができる。本願の請求項5に記載の発明によれば、上記発明の効果に加え、水素使用先装置の使用量に追従して水素を安定に製造し、確実に供給することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の原理を示す説明図。

【図2】本発明の原理を示す説明図。

【図3】本発明の一実施例に適用されるPSA装置の説明図。

【図4】本発明の一実施例における装置負荷の演算方法の説明図。

【図5】本発明の一実施例におけるガスホルダ内圧力とこれに相当する装置負荷との関係を示す図。

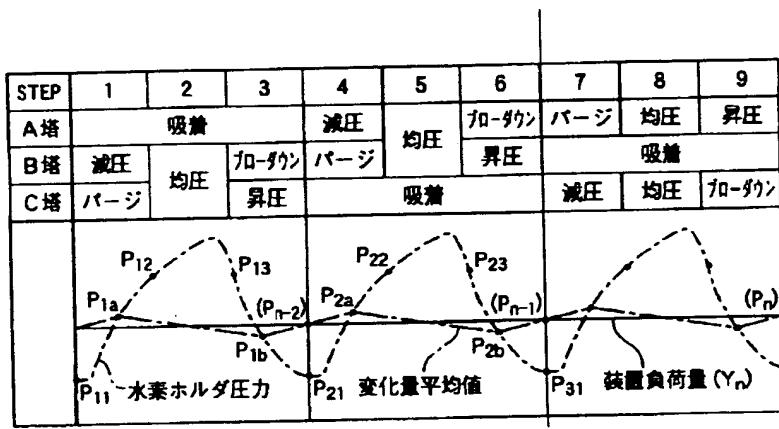
【図6】PSA装置の説明図。

【図7】従来技術の説明図。

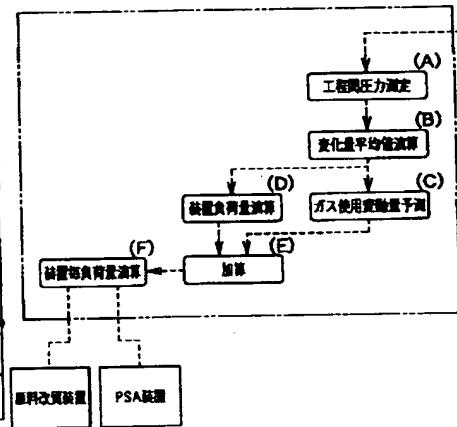
【符号の説明】

1…原料ガス供給源、2…水素ホルダ、3…オフガスホルダ、4…配管類、5…原料ガス、A、B、C…吸着塔、61…改質原料、62…原料改質装置、63…改質ガス、64…PSA装置、65…製品ガスホルダ、66…製品ガス、67…水蒸気、68…燃料、69…燃焼用空気、70…オフガス。

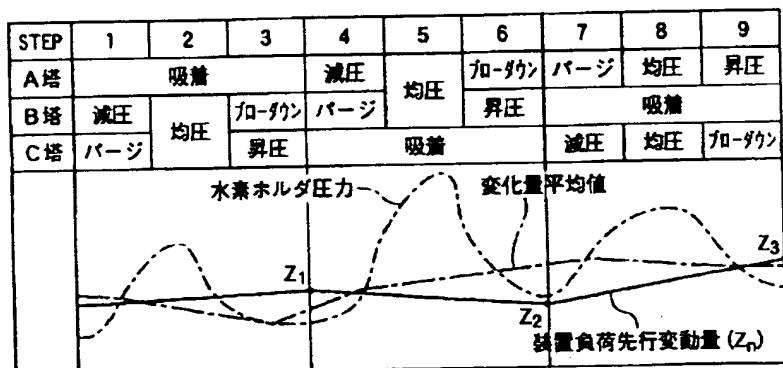
【図1】



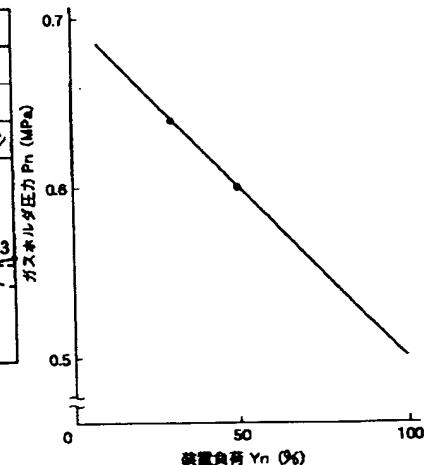
【図4】



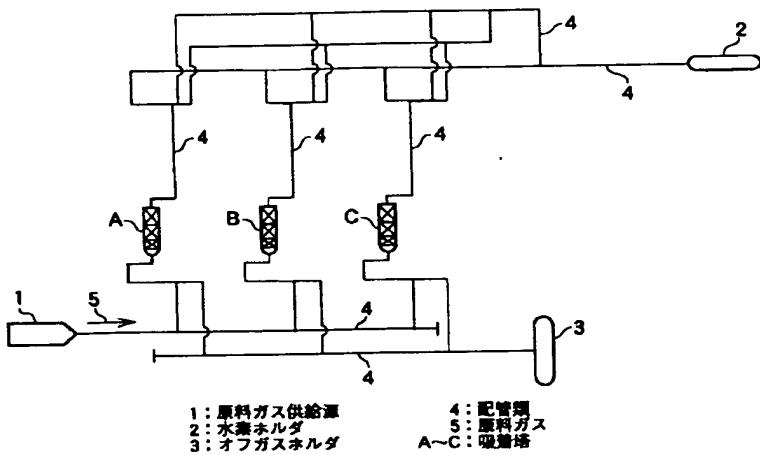
【図2】



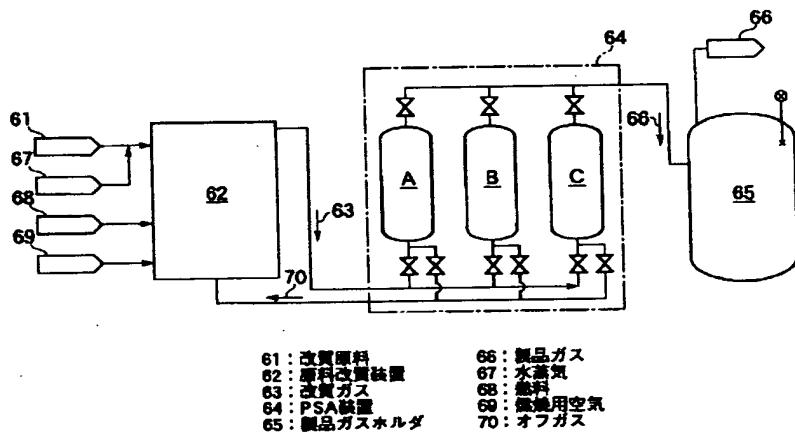
【図5】



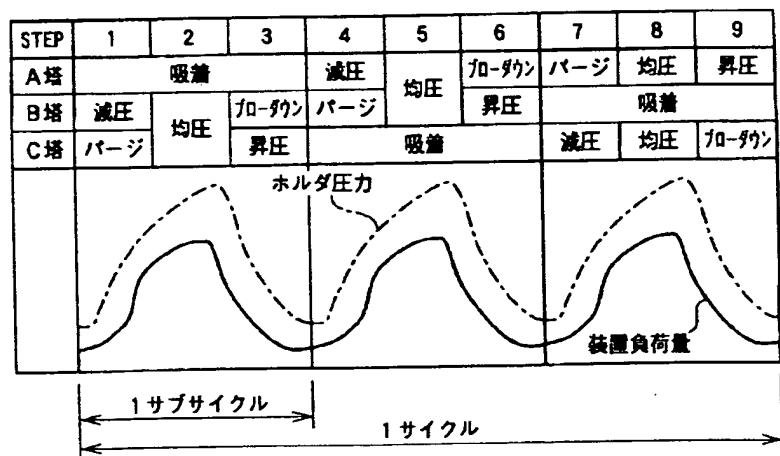
【图3】



〔 6 〕



【四】



## フロントページの続き

(72) 発明者 菅谷 智樹  
神奈川県横浜市鶴見区東寺尾5-2-10

Fターム(参考) 4D012 CA20 CB16 CD07 CE01 CE02  
CF01 CF03 CJ01 CJ02 CJ07  
4G040 EA02 EA03 EA06 EB16 EB43  
EC02 FA04 FB04 FC03 FD01  
FD02 FE01  
4H060 AA01 BB08 BB22 BB33 CC12  
DD01 DD02 DD03 EE03 FF03  
FF13